

УДК 66.091.3

KINETICS OF ANODIC PROCESSES IN ACETIC ACID SOLUTIONS

BILOUS T.A., TULSKY G.G.

National Technical University "Kharkiv Polytechnical Institute"
beloystany@yandex.ru

Anodic processes in the solutions of acetic acid without additives and with additives of potassium thiocyanate have been investigated by the voltammetry method at high potential on a platinum electrode. The role of potassium thiocyanate additive in acetic acid solution as a promoter in the electrochemical synthesis of peroxyacetic acid has been shown.

Kinetics of the anode process has been investigated in the acetic acid solutions in the concentration range of $1 \dots 9 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. It has been shown that increasing the acetic acid concentration up to $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ promotes achieving the electrochemical potential of peroxyacetic acid synthesis.

Keywords: acetic acid, peroxyacetic acid, potassium thiocyanate.

КИНЕТИКА АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В РАСТВОРАХ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

БЕЛОУС Т.А., ТУЛЬСКИЙ Г.Г.

Национальный Технический Университет "Харьковский Политехнический Институт"; *beloystany@yandex.ru*

Методом снятия вольт-амперных кривых исследованы анодные процессы в растворах уксусной кислоты в области высоких потенциалов без добавки и с добавкой роданида калия на платиновом электроде. Установлена роль добавки роданида калия в растворах уксусной кислоты как промотора в электрохимическом синтезе пероксиуксусной кислоты.

Исследована кинетика анодного процесса в растворах уксусной кислоты в диапазоне концентраций $1 \dots 9 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Показано, что увеличение концентрации уксусной кислоты до $6 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ способствует достижению потенциалов электрохимического синтеза пероксиуксусной кислоты.

Ключевые слова: уксусная кислота, пероксиуксусная кислота, роданид калия.

При электролизе растворов карбоновых кислот и их солей на аноде возможно протекание нескольких конкурирующих реакций: выделение кислорода; реакция Кольбе; образование пероксидных соединений. На механизм анодных реакций существенное влияние оказывают концентрация ионов CH_3COO^- и наличие добавок, которые, встраиваясь в двойной электрический слой, меняют механизм и кинетику электродного процесса.

Известно, что роданиды тормозят процесс выделения кислорода [1] и в их присутствии полностью подавляется реакция Кольбе [2], что облегчает электрохимический синтез пероксиуксусной кислоты [3]. Применение электрохимических технологий для получения пероксиуксусной кислоты непосредственно на месте применения исключает потери целевого продукта в результате его хранения.

Методика эксперимента

Вольт-амперные зависимости получали с помощью импульсного потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

Электролиты готовили из концентрированной уксусной кислоты марки «хч». pH растворов уксусной кислоты определяли путем измерения на приборе pH-150 М.

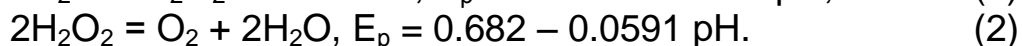
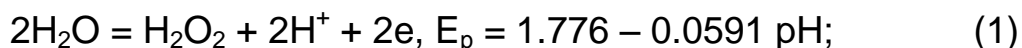
Поляризационные исследования проводили в электрохимической ячейке при температуре 18-22 °С. Анод – платиновая пластина с рабочей поверхностью 1,32 см². В качестве вспомогательного электрода использовали платину. Электрод сравнения – хлорид-серебряный. Все значения потенциалов пересчитаны относительно водородного электрода.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Поляризационные исследования проводили на плоском платиновом аноде с изолированной тыльной стороной. Платиновый анод был выбран из-за высокого перенапряжения протекания побочного процесса – выделения кислорода.

На рис. 1 представлены анодные потенциодинамические зависимости, снятые на платиновом электроде в растворах уксусной кислоты.

Подъем тока начинается при потенциалах выше 1,7 В и сопровождается выделением кислорода. Учитывая значения потенциалов при выделении кислорода можно предположить, что протекание этого процесса происходит через образование пероксида водорода:



Расчетные значения равновесных потенциалов с учетом соответствующих значений pH исследуемых растворов уксусной кислоты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения равновесных потенциалов с учетом pH

Концентрация CH_3COOH , моль · дм ⁻³	pH	$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2}^p$, В	$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2}^p$, В	$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^p$, В
9	1,91	1,663	0,569	1,116
6	2,00	1,658	0,564	-
3	2,14	1,650	0,555	-
1	2,38	1,635	0,541	-

Известно, что платина является катализатором разложения пероксида водорода [1]. Поэтому единственным продуктом анодной реакции является кислород. С целью торможения реакции выделения кислорода целесообразно проводить процесс электролиза в концентрированных растворах уксусной кислоты с добавкой промоторов образования перекисной группы. Так же целесообразно исследовать кинетику анодных процессов в растворах уксусной кислоты на не платиновом аноде. В качестве альтернативного анодного материала перспективно исследовать диоксид свинца.

На рис. 2 представлены анодные потенциодинамические поляризационные зависимости, снятые на платиновом электроде в растворах уксусной кислоты с добавкой промотора – роданида калия.

Сравнив рис. 1 и рис. 2 можно утверждать, что скорость электрохимического процесса с добавлением в раствор роданида калия возрастает. Известно, что роданид калия тормозит процесс выделения кислорода, адсорбируясь на поверхности электрода. Соответственно, скорость процесса должна была снизиться. Поскольку этого не наблюдается, можно утверждать, что добавление в раствор роданида калия облегчает протекание другого электрохимического процесса, предположительно – образования пероксида водорода.

Анодная потенциодинамическая поляризационная зависимость для раствора 9 моль·дм⁻³ CH_3COOH с добавкой роданида калия существенно отличается от остальных на рис. 2 наличием начала подъёма тока при потенциале примерно 1...1,1 В (связанного, вероятно, с встраиванием роданида в структуру двойного

электрического слоя), а затем подъема тока при потенциалах более 2,0 В. Этот подъем тока связан с совместным протеканием процессов (1) и (2), но соотношение долей тока на выделение пероксида возрастает за счет снижения выхода по току кислорода.

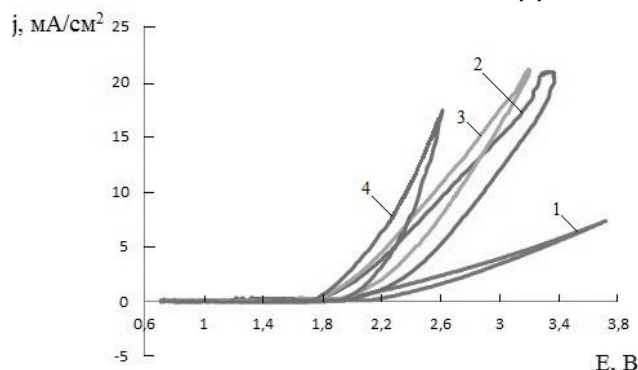


Рис.1. Анодные поляризационные зависимости на платине в растворах CH_3COOH (моль \cdot дм^{-3}): 1 - 9; 2 - 6; 3 - 3; 4 - 1

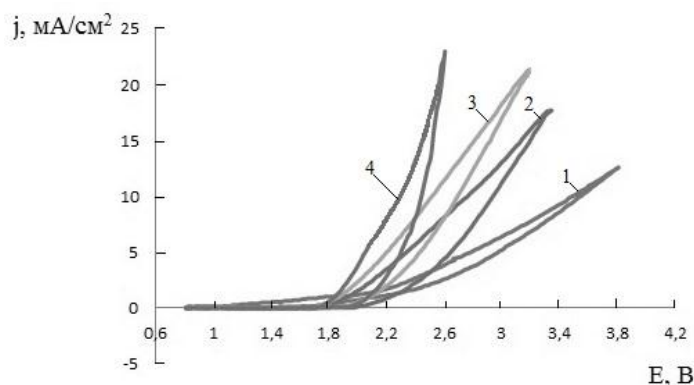
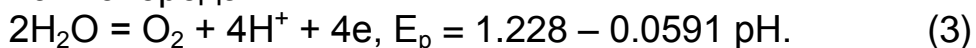


Рис.2. Анодные поляризационные зависимости на платине в растворах CH_3COOH (моль \cdot дм^{-3}) с добавкой роданида калия: 1 - 9; 2 - 6; 3 - 3; 4 - 1

Для понимания механизма электрохимических реакций на рис. 3 приведены полулогарифмические зависимости для растворов 9 моль \cdot дм $^{-3}$ CH_3COOH без добавки (линия 1) и с добавкой роданида калия (линия 2). Линия 1 характеризуется одним тафелевским участком с $b = 60$ мВ. При потенциалах более 2,0 В участок с электрохимическим контролем заканчивается и начинается переходная область.

Первый прямолинейный участок кривой 2 на рис. 3, приходящийся на области потенциалов 1...1,2 В, соответствует выделению кислорода:



Следует отметить, что прямолинейный участок кривой 2 характеризуется тафелевским участком с $b = 60$ мВ, что соответствует процессу выделения кислорода.

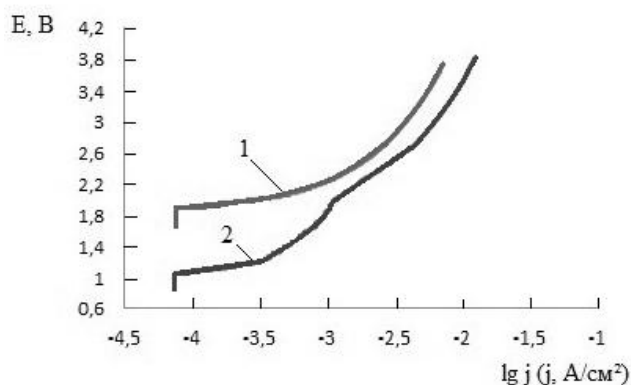


Рис.3. Вольт-амперные зависимости на платиновом аноде в 9 моль·дм⁻³ CH₃COOH: 1 – без добавки KCNS; 2 – с добавкой KCNS

Второй прямолинейный участок на кривой 2 (рис. 3), который находится в промежутке потенциалов 1,8...2,6 В, соответствует электрохимическому процессу образования пероксида водорода. Рабочие плотности тока при этом составляют порядка 10² А·м⁻².

В области более высоких плотностей тока и потенциалов возможно протекание еще одного совмещенного

процесса – образования озона и побочных реакций – синтез Кольбе и деструкция уксусной кислоты.

Следующим этапом исследований, направленных на увеличение рабочих плотностей тока, является исследование влияния температуры на выход по току целевого продукта и замена платинового анода.

Выводы

Методом вольтамперометрии исследованы анодные процессы в растворах уксусной кислоты без добавки и с добавкой роданида калия на платиновом электроде. В растворах CH₃COOH без добавки роданида калия наблюдается подъем тока при потенциалах выше 1,7 В в результате выделения кислорода через образование пероксида водорода. Добавление в растворы CH₃COOH роданида калия приводит к торможению процесса выделения кислорода и облегчает протекание процесса образования пероксиуксусной кислоты. Обоснованы технологические показатели электросинтеза пероксиуксусной кислоты.

Список литературы

- [1] Фиошин М.Я., Смирнова М.Г. Электросинтез окислителей и восстановителей. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1981. – 212 с., ил.
- [2] Хидиров Ш.Ш. Вольтамперометрическое исследование электродных процессов в ацетатных растворах на платиновом электроде / Ш.Ш. Хидиров // Электрохимия. – 1992. – Т.28. – №2. – С. 158-164.
- [3] Пат. 2216537 Россия, МПК⁷ С 07 С 409/24. Способ получения пероксиуксусной кислоты.